

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-272760

(43) 公開日 平成7年(1995)10月20日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40	Z			
4/02	C			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-58712

(22) 出願日 平成6年(1994)3月29日

(71) 出願人 000001203

新神戸電機株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 岡本 博喜

東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 新神戸電機株式会社内

(72) 発明者 弘中 健介

東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 新神戸電機株式会社内

(72) 発明者 早川 他▲<▼英

東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 新神戸電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松本 英俊 (外1名)

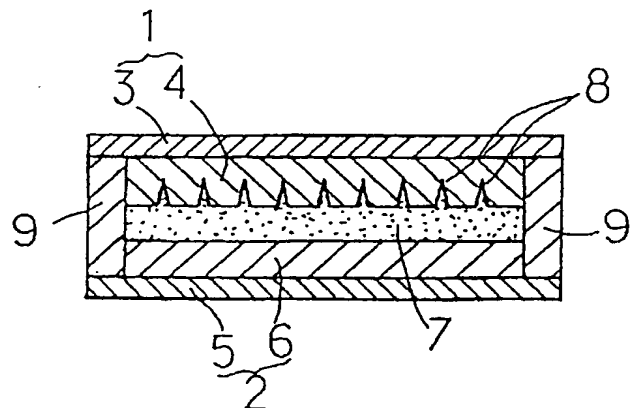
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【目的】 放電容量の低下を防止して、高寿命化を可能にしたリチウム二次電池を提供する。

【構成】 負極集電体5にリチウムあるいはリチウム合金からなる負極活物質6を支持させた負極板2と、正極集電体3にリチウムイオンが侵入、脱離可能な正極活物質4を支持させた正極板1と、両極活物質4、6の間にあってこれらに対して化学的に安定であり、かつリチウムイオンが正極活物質4と電気化学反応をするための移動を行い得る物質からなる電解質物質とでリチウム二次電池を構成する。正極活物質4の表面層に所定間隔で所定深さの切込み溝8を設ける。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 負極集電体にリチウムあるいはリチウム合金からなる負極活物質を支持させた負極板と、正極集電体にリチウムイオンが侵入、脱離可能な正極活物質を支持させた正極板と、前記両極活物質の間にあってこれら活物質に対して化学的に安定であり、かつ前記リチウムイオンが前記正極活物質と電気化学反応をするための移動を行い得る物質からなる電解質物質とを備えたりチウム二次電池において、

前記正極活物質の少なくとも表面層に多数の切込み溝が設けられていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】 前記正極活物質の切込み溝は、該正極活物質の表面から少なくとも全厚さの 50% 以上の深さで設けられていることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】 前記正極活物質の切込み溝の間隔は、3 mm 以下となっていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウム二次電池の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来のリチウム二次電池は、リチウムを負極活物質とし、電解液に非プロトン溶媒を用いることによって、高電圧、高エネルギー密度としている。この場合、正極活物質としては、Ti、Nb、Mo 等のカルコゲナイド化合物、または  $V_2O_5$ 、 $G_2O_3$ 、 $LiMnO_2$ 、 $Co$  等の酸化物等が用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このような従来のリチウム二次電池では、放電、充電のサイクルの進行に伴い、次第に放電容量が低下していく問題点がある。

【0004】 これは、次のような理由によるものである。即ち、リチウム二次電池では、正極活物質中にリチウムが挿入され、これにより活物質粒子の膨張が起こる。これが放電である。次に、挿入されたりチウムを正極活物質より脱離する操作、いわゆる充電を行っても、一部のリチウムは活物質中に取り込まれたまま残留する。この時残留したリチウムは、正極活物質の結晶格子中に入り込み、その格子中の安定な位置に取り込まれる。つまり、最初の放電により活物質は膨張する。また、その後の充放電にて正極活物質は、さらに膨張、収縮を繰り返すことになる。その結果、正極活物質が集電体から次第に剥離し、放電容量が低下していくことになる。

【0005】 本発明の目的は、放電容量の低下を防止して、高寿命化を可能にしたリチウム二次電池を提供することにある。

【0006】 本発明の他の目的は、サイクル初期の容量低下を防止できるリチウム二次電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、負極集電体にリチウムあるいはリチウム合金からなる負極活物質を支持させた負極板と、正極集電体にリチウムイオンが侵入、脱離可能な正極活物質を支持させた正極板と、前記両極活物質の間にあってこれら活物質に対して化学的に安定であり、かつ前記リチウムイオンが前記正極活物質と電気化学反応をするための移動を行い得る物質からなる電解質物質とを備えたりチウム電池を改良の対象としている。

【0008】 本発明においては、前記正極活物質の少なくとも表面層に多数の切込み溝が設けられていることを特徴とする。

【0009】 ここで、正極活物質の表面層の切込み溝は、該正極活物質の表面から少なくとも全厚さの 50% 以上の深さで設けられていることが好ましく、また該切込み溝の間隔は 3 mm 以下となっていることが好ましい。

【0010】

【作用】 本発明の如く、正極活物質の表面層に多数の切込み溝を設けることによって、電池の充放電による活物質の膨張、収縮を緩和し、該正極活物質の集電体からの剥離、離脱を防止する。このため放電容量の低下を防止して、リチウム二次電池の高寿命化が可能となる。

【0011】 該正極活物質の表面層の切込み溝を、該正極活物質の表面から少なくとも全厚さの 50% 以上の深さで設けると、サイクル初期の容量低下を防止できる。

【0012】 また、該正極活物質の表面層の切込み溝の間隔を 3 mm 以下とすると、サイクル初期の容量低下を防止できる。

【0013】

【実施例】 本発明に係るリチウム二次電池の一実施例を説明する。本実施例のリチウム二次電池は、図 1 に示すように、正極板 1 と負極板 2 とを備え、これらが対向配置されている。正極板 1 は、正極集電体 3 の片面に正極活物質 4 が支持された構造になっている。負極板 2 は、負極集電体 5 の片面に負極活物質 6 が支持された構造になっている。正極活物質 4 と負極活物質 6 との間には、ポリプロピレン製不織布よりなるリテーナ 7 に含浸させた電解質が配置されている。リテーナ 7 に対向する正極活物質 4 の表面には、所定の間隔で多数の切込み溝 8 が設けられている。正極集電体 3 と負極集電体 5 の両端間は、封止材 9 でそれぞれ封止されている。

【0014】 本実施例のリチウム二次電池では、負極活物質 6 として金属リチウムを使用し、負極集電体 5 としてステンレス箔を使用した。正極活物質 4 としては非晶質の  $V_2O_5$  を使用し、正極集電体 3 としてはニッケル箔を使用した。即ち、非晶質の  $V_2O_5$  を一定の割合で

3

水に溶解し、この水溶液を正極集電体 3 のニッケル箔上に塗布し、正極板 1 とした。この正極板 1 を 60℃ にて一次乾燥を行った後、200℃ にて 1 時間さらに熱処理を行い、負極板 2 及び電解質含浸のリテーナ 7 と共に電池に組立てた。電解質としては、1.5 N-LiAsF<sub>6</sub> / 2 MeTHF を用い、ポリプロピレン製不織布よりなるリテーナ 7 に含浸させて使用した。

【0015】この時、電解質含浸のリテーナ 7 に対向する正極活物質 4 の表面には、図 1 に示す如く一定の間隔で基盤目状に一定深さの切り込みを入れて多数の切込み溝 8 を構成した。

【0016】この時の切込み溝 8 の切り込みの条件を N 0.1~N0.5 として表 1 に示し、その時の電池のサイクル寿命試験結果を図 2 に示した。この表 1 では、切込み溝 8 の切り込み間隔を一定 (3mm) にして切り込み深さを変化させている。

【0017】

【表 1】

No.	ピッチ	深さ (%)
1	3mm	100
2	↑	75
3	↑	50
4	↑	25
5	なし	なし

正極活物質 4 の厚さは 100 μm で、表 1 中に示す切込み溝 8 の切り込み深さは、該正極活物質 4 の厚さに対しての表面からの深さの割合について示したものである。

【0018】図 2 の結果より明らかな通り、正極活物質 4 中に切込み溝 8 を入れた電池のサイクル推移は向上する。特に、切込み溝 8 の切り込み深さが 50% 以上の時のサイクル推移は、サイクル初期での著しい容量低下も少く非常に良好である。

【0019】そこで、図 3 は切込み溝 8 の切り込み深さを 25~50% までの間で変化させ、サイクル初期の容量低下の状態を調べた結果を示す。この結果、50% に満たない場合、10~20 サイクルでの容量低下は顕著であり、切込み溝 8 の切り込み深さは 50% 以上が好ましい。

【0020】次に、切込み溝 8 の切り込み間隔を変化させて電池を組立てた。この時、切込み溝 8 の切り込み深さは、表面から一定の深さ (100%) とした。

【0021】表 2 は、このときの電池 No. と各電池の切込み溝 8 の切り込み間隔との関係を示す。

【0022】

【表 2】

4

No.	ピッチ	深さ (%)
6	10mm	100
7	5	↑
8	3	↑
9	1	↑
10	なし	なし

また、この時の作製電池のサイクル寿命試験結果を図 4 に示す。この結果、切込み溝 8 の切り込み間隔は、小さいほどサイクル推移が良好である。

【0023】そこで、次に切込み溝 8 の切り込み間隔を 2~4mm の間で変化させ、各電池を作製した。その結果を図 5 に示す。この結果、4mm 間隔では 10~20 サイクルの間で、切込み溝 8 をもたない電池と同様、容量低下が見られた。3mm 間隔より小さな切込み溝 8 の切り込み間隔にて、この容量低下は少なくなり、安定なサイクル推移を示す電池が得られた。

【0024】

【発明の効果】本発明では、正極活物質の表面層に多数の切込み溝を設けたので、従来のリチウム二次電池に比べ、充放電のサイクル進行に伴う正極活物質の膨張、収縮を緩和でき、該正極活物質の集電体からの剥離、離脱を防止することができる。このため放電容量の低下を防止して、リチウム二次電池の高寿命化を図ることができる。

【0025】また本発明では、正極活物質の表面層の切込み溝を、その表面から少なくとも全厚さの 50% 以上の深さで設けたので、サイクル初期の容量低下も少なく非常に好適である。

【0026】また本発明では、正極活物質の表面層の切込み溝の間隔を 3mm 以下としたので、サイクル初期の容量低下が少なく、安定なサイクル推移を示すリチウム二次電池をえることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係るリチウム二次電池の一実施例の縦断面図である。

【図 2】正極活物質の表面に設ける切込み溝の間隔を一定にした状態で切り込み深さを変化させた各種のリチウム二次電池のサイクル寿命特性図である。

【図 3】正極活物質の表面に設ける切込み溝の切り込み深さを変えた時のサイクル初期のサイクル特性図である。

【図 4】正極活物質の表面に設ける切込み溝の切り込み深さを一定にした状態で該切込み溝の間隔を変化させた各種のリチウム二次電池のサイクル寿命特性図である。

【図 5】正極活物質の表面に設ける切込み溝の切り込み間隔を変えた時のサイクル初期のサイクル特性図である。

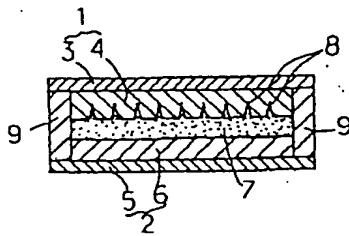
【符号の説明】

50 1 正極板

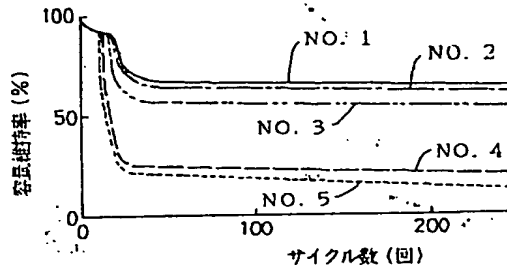
- 2 負極板
- 3 正極集電体
- 4 正極活物質
- 5 負極集電体

- 6 負極活物質
- 7 リテーナ
- 8 切込み溝
- 9 封止材

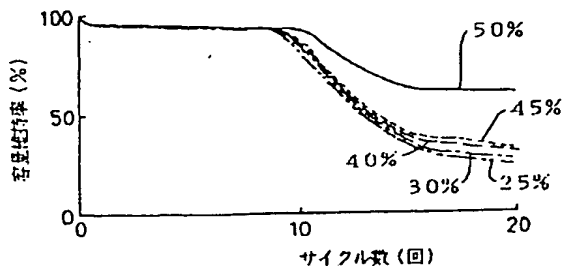
【図 1】



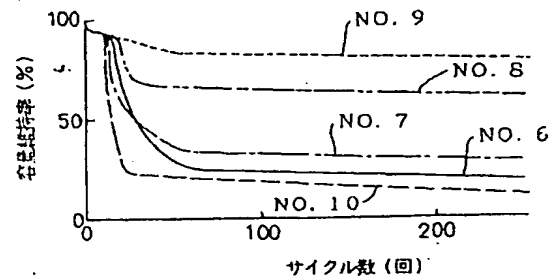
【図 2】



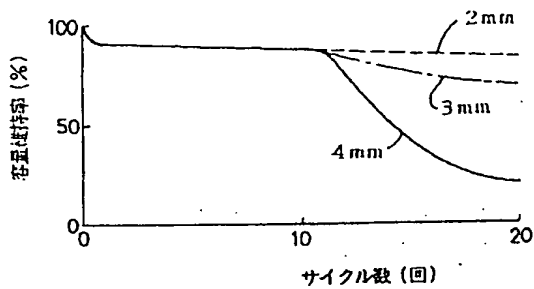
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 小牧 昭夫  
東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 新神  
戸電機株式会社内